

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62115657 A**

(43) Date of publication of application: **27.05.87**

(51) Int. Cl.

H01M 2/16

(21) Application number: **60253984**

(22) Date of filing: **13.11.85**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **KAWANO HIROSHI
IKOMA MUNEHISA
YANAGIHARA NOBUYUKI**

(54) SEALED NICKEL-HYDROGEN STORAGE BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase cycle life and decrease self discharge by using a separator obtained by sulfonation of olefin resin nonwoven fabric in sealed nickel-hydrogen storage battery.

CONSTITUTION: A separator obtained by sulfonation of nonwoven fabric or woven fabric of olefin resin is used.

When an olefin resin separator is treated with fuming sulfuric acid, part of hydrogen atoms is substituted with a sulfone group ($-\text{SO}_3\text{H}$). By the sulfone group substituted, affinity of the separator to electrolyte is increased and travel speed of hydrogen released from a negative electrode to a positive electrode is reduced. Therefore, electrolyte holding capability is increased and cycle life is improved and self discharge is decreased.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-115657

⑫ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月27日

H 01 M 2/16

P-6728-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 密閉形ニッケル-水素蓄電池

⑮ 特 願 昭60-253984

⑯ 出 願 昭60(1985)11月13日

⑰ 発 明 者	川 野 博 志	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	生 駒 宗 久	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	柳 原 伸 行	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑰ 代 理 人	井理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

密閉形ニッケル-水素蓄電池

2. 特許請求の範囲

- (1) 負極材料に水素吸蔵合金、正極に酸化ニッケルを用いた密閉形ニッケル-水素蓄電池であって、オレフィン系樹脂をスルファン化したセパレータを使用したことを特徴とする密閉形ニッケル-水素蓄電池。
- (2) オレフィン系樹脂がポリエチレンまたはポリプロピレンである特許請求の範囲第1項に記載の密閉形ニッケル-水素蓄電池。
- (3) セパレータが硫酸、クロール酸、三酸化硫黄、高濃度の硫酸のいずれかによりスルファン化されている特許請求の範囲第1項に記載の密閉形ニッケル-水素蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電解液中で水素を可逆的に吸蔵、放出する水素吸蔵合金からなる負極と、酸化ニッケル正極とから構成される密閉形ニッケル-水素蓄電池に関するものである。

従来の技術

水素吸蔵合金に水素を電気化学的な反応によって吸蔵と放出を行わせることにより、二次電池の負極材料として使用できる。このうち、水素吸蔵量の多い合金を選択し、負極材料とすることにより、放電電気量の多い負極が可能となる。したがって、公知の酸化ニッケル正極と組み合わせることにより、エネルギー密度の大きなアルカリ蓄電池が期待できる。また、アルカリ蓄電池の市場を考慮すると、開放形よりも完全密閉形にする方が望ましい。このような背景より、水素吸蔵電極を用いた高容量の密閉形ニッケル-水素蓄電池が注目されている。

この電池系においては水素吸蔵合金の耐食性、充放電のくりかえしによる放電容量の低下、さらに、過充電時に正極から発生する酸素の吸蔵能力の低下による電池内圧の上昇を招くなどの問題があり、これらのことが実用化を阻害している。こ

これらの問題を解決する手段として、水素吸蔵合金の材料を選択することにより、初期特性は満足されるものが得られてきた。しかし、実用的な電池に完成するにはサイクル寿命、自己放電などの問題を解決する必要がある。

問題が解決しようとする問題点

このような、従来の密閉形ニッケル-水素蓄電池は初期特性は改善されてきたが、密閉形ニッケル-カドミウム蓄電池に比べ、とくに高圧で放電した場合、自己放電が大きくなることがわかった。これは充電により吸蔵された水素が放出されることにより容量低下を起こすからである。この問題解決手段として、水素解離圧力の低い材料を選択することが挙げられる。しかし、通常に水素解離圧の低い材料を使用すると、水素吸蔵量の放電容量の低下、作動電圧の低下を起こす。したがって、水素解離圧を調整するだけで、この問題を解決することは困難であった。

一方、アルカリ蓄電池用セパレータとしてポリアミド樹脂からなる不織布あるいは織布は保存特性、耐

酸性などの観点からオレフィン系樹脂の不織布あるいは織布と比較して劣っている。しかし、前者の方が電解液との親和性、保液性において優れているので広く用いられている。このポリアミド樹脂からなるセパレータを用いた密閉形ニッケル-水素蓄電池の保存特性、とくに、自己放電量は大きいことがわかった。

本発明は密閉形ニッケル-水素蓄電池のセパレータを改良して保存特性の向上を図ることを目的とする。

問題点を解決するための手段

この問題点を解決するために、本発明はオレフィン系樹脂からなる不織布あるいは織布をスルホン化処理してなるセパレータを使用したものである。

作用

オレフィン系樹脂セパレータを発煙硫酸で処理すると、水素原子の一部がスルホン基(-SO₃H)に置換される。この過程で形成されたスルホン基により電解液との親和性が向上するとともに、

その後、500Kg/cm²の圧力で加圧し、ニッケルワードをスポット層着し、負極とした。

一方、酸化ニッケル正極としては公知の方法で得られた発泡式ニッケル正極(寸法21.4×38、厚さ0.88~0.7mm、理論電気量3060~3100mAh)を用いた。

セパレータには市販のポリアミドAとポリプロピレンの不織布B(厚さ0.2mm、日本バイリーン製)をそのまま使用した。本発明のスルホン化処理を行なったセパレータBはつぎのようにして作った。まず、ポリプロピレンの不織布を20%の発煙硫酸に浸漬して、スルホン基を導入した後、過剰な硫酸を除去するために90%、80%、30%の硫酸に順次浸漬し、発煙硫酸を洗い、発熱を防止しながら最後に水洗し、乾燥させセパレータとした。

上記3種類のセパレータを43×580mmに切断し、正極と負極との間に介在して全体を捲回し、単2サイズの密閉形ニッケル-水素蓄電池を作った。電解液は30重量%の水性カリ水溶液に水酸

負極から放出される水素の正極への移動速度を低減する。したがって、電解液の保液性が増大しサイクル寿命の向上と自己放電量が大幅に低減されることになる。

以下、実施例により本発明を詳述する。

実施例

純度99.5%以上のランタン(La)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)と希土類元素含有量9%以上のミッシュメタル(Ms)を用いて、水素吸蔵合金の代替例として合金組成がLa_{0.1}Ms_{0.9}Ni_{1.5}Co_{0.5}Mn_{0.5}になるように各々の金属を秤量し、アーク溶融炉を用いて、均質な合金を作製した。この合金を1000℃で9時間、真空中で熱処理を行ない、その後、粉碎し、400メッシュ以下の粉末にする。

この粉末100gに対して、2重量%のガリビニールアルコール水溶液25gを加え、泥状のペーストとし、つぎにこのペーストを多孔度95~99%の発泡体ニッケル多孔体(寸法200×38mm、厚さ0.8mm)内へ均一に充填し乾燥した。

化リチウム20g/gを溶解し、この液を1セル当たり7~8ml使用した。

これらの電池を公称容量3000mAhに設定し、20℃一定温度下で1サイクル目の充電電流を0.1Cで16時間、2サイクル目以降は0.2Cで7時間充電を行った。放電はすべて0.2Cで終止電圧が0.9Vまで放電を続け、電池のサイクル寿命を調べた。その結果を図に示す。また、同様の電池3種類を調成し、前述した充放電条件で10サイクル充放電を行なった。その後満充電し、温度45℃の雰囲気にて10日放置し、自己放電量を測定した。その結果を表1に示す。

(以 T 余 白)

表1 自己放電特性

セパレータの種類	10サイクル目 充電容量(mAh)	放電時の放電 容量(mAh)	自己放電量 (%)
ポリアミド不織布	3022	1623	46.3
ポリプロピレン不織布	3003	1811	39.7
ポリプロピレン不織布を スルホン化処理	3112	2180	30.8

これらの結果より、本発明のポリプロピレン不織布を用いた密閉形ニッケル-水素電池のサイクル寿命は向上し、自己放電量も大幅に低減することができた。

実施例においては硫酸溶液により、スルホン化を試みたが、クロール酸、三酸化鐵酸、高濃度の硫酸などを用いてもスルホン基が導入されることが確認され、電池試験においても同様の結果が得られた。また、オレフィン系樹脂であるポリエチレンの不織布を用いてスルホン化処理を行なったセパレータについても親水性が向上し、電池試験によってもその効果は確認できた。

発明の効果

以上のように、オレフィン系樹脂の不織布をスルホン化処理したセパレータを密閉形ニッケル-水素電池に使用することにより、サイクル寿命が向上するだけでなく、自己放電特性においてもポリアミド樹脂のセパレータに比べ大幅に向上する。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の実施例及び従来例のセパレータを用いた密閉形ニッケル-水素電池のサイクル寿命特性を比較した図である。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 様かゝ名

